

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002210

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-037784
Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

16.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 6 日
Date of Application:

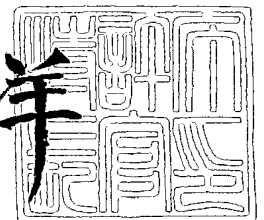
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 7 7 8 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 7 7 8 4]

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P160084000
【提出日】 平成16年 2月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 51/00
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
 所内
 【氏名】 脇田 常希
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
 所内
 【氏名】 中村 敬治
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
 所内
 【氏名】 土橋 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
 所内
 【氏名】 大須賀 正宏
【特許出願人】
 【識別番号】 000006035
 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
 【代表者】 皇 芳之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010054
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上の粉末状衝撃強度改質剤であって、40wの超音波を5分間照射した後に、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が30質量%以上となる衝撃強度改質剤。

【請求項 2】

請求項 1 記載の衝撃強度改質剤 (A) 1～40質量%と、熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂 (B) 99～60質量% (AとBの合計が100質量%) をからなる樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の樹脂組成物を含有する IC 封止材。

【請求項 4】

請求項 2 記載の樹脂組成物を含有する solder パースト。

【請求項 5】

請求項 2 記載の樹脂組成物を成形してなる成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】衝撃強度改質剤及びこれを用いた樹脂組成物、IC封止剤、ソルダーペーストならびに成型品

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に対して優れた分散性を示し、耐衝撃性を付与できる衝撃強度改質剤に関する。

【背景技術】

【0002】

電気電子製品、自動車、建材などその用途に応じて樹脂製品が製造されている。それらの成形品は目的に応じて要求される性能を発現させるために、1種または数種の樹脂や添加剤が添加される。これらの樹脂は、高い靱性が必要な場合が多く、それらが製造される最終用途に要求される耐衝撃性強度を付与するために、耐衝撃性改質剤を添加している。

通常この耐衝撃性改良剤は、粉末形態で供給される。そのためマトリックス樹脂への分散が非常に重要な要素であり、分散不良を起こした場合には十分な改質効果が得られなかったり、ブツとして外観に現れたりすることがある。電気電子部品やソルダーペースト、塗料において添加剤の分散性は特に重要な要素である。その中でも半導体封止材用衝撃強度改質剤としては、近年の半導体素子の高機能化、高集積化に伴うパッケージの薄型化、微細化に伴い分散不良を起こさないことが必須条件となっている。

これまで半導体封止材用途として強度を付与する方法としては、エポキシ樹脂にMBS樹脂などのゴム等を添加する添加する方法が提案されている（例えば特許文献1、2）。また分散性を向上させるための技術としては、凍結粉碎し粉体を微粒化し粒子径分布を制御する技術が提案されている（例えば特許文献3）。

【特許文献1】特開2000-7890号公報

【特許文献2】特開昭62-22825号公報

【特許文献3】特開2000-7890号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら上記衝撃強度改質剤においては、低せん断において加工される成形方法においてはその分散性が十分ではなく、例えば封止用エポキシ樹脂に添加した際に分散不良を起こし、ハンダ処理時の熱応力により、樹脂自体にクラック発生または破壊しまう場合がある。

本発明は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂に添加されたとき、優れた分散性を示し、その製品の的外観が良好で、十分な衝撃強度を付与し、信頼性の高い樹脂組成物を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の要旨は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粉末状衝撃強度改質剤であって、40wの超音波を5分間照射した後に、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が30質量%以上となる衝撃強度改質剤にある。

【発明の効果】

【0005】

本発明の衝撃強度改質剤によれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂に配合した際の分散性に優れ、その製品の的外観が良好で、十分な衝撃強度を付与することができる。

また、本発明の衝撃強度改質剤を熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂に配合した樹脂組成物は、特にIC封止剤、ソルダーペーストならびに成型品に好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の衝撃強度改質剤の構造は特に限定されるものではないが、グラフト共重合体を

用いることが好ましい。グラフト共重合体としては、ゴム状重合体を幹ポリマーとし、これにグラフト重合可能なビニル系単量体をグラフトさせた一般的にコア／シェル型と呼ばれる構造を有するものであれば特に制限はない。

ゴム状重合体としては特に限定するものではないが、一般的に用いられるジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴムもしくはシリコン／アクリル系複合ゴムを用いることが出来る。

【0007】

ジエン系ゴムとしては、1, 3-ブタジエン及びこれと共重合しうる一種以上のビニル系単量体からなる。ここでビニル系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル等のグリシジル基を有するビニル系単量体等がある。

さらに、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の芳香族多官能ビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート等の多価アルコール、トリメタクリル酸エステル、トリアクリル酸エステル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル等のカルボン酸アリルエステル、ジアリルフタレート、ジアリルセバケート、トリアリルトリアジン等のジ及びトリアリル化合物等の架橋性単量体を併用することもできる。

該ビニル系単量体及び架橋性単量体は、一種または二種以上を使用することができる。

連鎖移動剤として、 t -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 α -メチルスチレン等を使用することができる。好ましくは t -ドデシルメルカプタンが使用できる。

【0008】

ブタジエン系ゴムの重合方法としては好ましくは乳化重合法が用いられる。

重合開始剤としては、特に限定されないが過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過硫酸、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、 p -メンタンヒドロパーオキシド、キヌメインヒドロパーオキシド、 t -ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸過物を一成分としたレドックス系開始剤、または上記過酸化物と1種以上の還元剤を組み合わせたものを使用できる。重合は重合開始剤の種類にもよるが40～80℃程度の範囲で適宜行うことができる。また、乳化剤としては公知の乳化剤を適宜用いることができ、1段もしくは多段シード重合を用いることが出来る。場合によってはソープフリー重合を用いても良い。粒子径を制御する上において得られたゴムラテックスを酸或いは塩等で肥大化する方法などの方法を用いて製造することもできる。

【0009】

アクリル系ゴムとしては、1種もしくは2種以上のアルキル(メタ)アクリレート、およびこれと共重合しうる一種以上のビニル系単量体からなる。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、特に制限はなく、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。

単量体には、分子中に2個以上の不飽和結合を有する単量体が20質量%以下の範囲、好ましくは0.1～18質量%以下の範囲で含まれていてもよい。分子中に2個以上の不飽和結合を有する単量体は、架橋剤またはグラフト交叉剤としての役割を有するものであり、架橋剤としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコー

ルジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、多官能メタクリル基変性シリコンなどのシリコン等が挙げられる。また、グラフト交叉剤としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤は単独でまたは2種以上併用して用いられる。

さらにこの単量体には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；メタクリル酸変性シリコン、フッ素含有ビニル化合物等の各種のビニル系単量体が30質量%以下の範囲で共重合成分として含まれていてもよい。

上述のアクリル系ゴムは、単層、もしくは2段以上の多層構造を有するものでも良い。また成分が2種類以上含み、ガラス転移温度を2つ以上有するポリアルキル（メタ）アクリレート系複合ゴムでも良い。

【0010】

アクリル系ゴムを重合する際の重合方法や重合条件は特に限定されないが、通常、乳化重合、好ましくはソーブフリー乳化重合が用いられる。必要があれば強制乳化重合によっても良い。

重合開始剤としては、特に限定されないが過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過硫酸、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、キュメインヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸過物を一成分としたレドックス系開始剤、または上記過酸化物と1種以上の還元剤を組み合わせたものを使用できる。

使用する乳化剤としては、特に限定されないが必要に応じて不均化ロジン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸のアルカリ金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸アルカリ金属塩を1種以上添加することが出来る。

粒子径を制御する上において得られたゴムラテックスを酸或いは塩等で肥大化する方法などの方法を用いて製造することもできる。

【0011】

シリコン系ゴムとしては、特に限定されるものではないが、好ましくはビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。

ポリオルガノシロキサンの製造に用いるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3～7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有しかつジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものであり、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエトキシメチルシランおよび δ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシラン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン等のビニルフェニルシラン、さらに γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。なお、これらビニル重合性官能基含有シロキサンは単独でまたは二種以上の混合物として用いることができる。

シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリ

メトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。

【0012】

上記ポリオルガノシロキサン製造は、具体的には、例えば、ジオルガノシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなる混合物またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温下で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和することにより行うことができる。

重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合する方法と、シロキサン混合物が微粒子化されたラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等があるが、ポリオルガノシロキサン粒子径の制御のしやすさを考慮すると、シロキサン混合物が微粒子化されたラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。

シロキサン混合物、乳化剤、水および／または酸触媒を混合する方法は、高速攪拌による混合、ホモジナイザーなどの高圧乳化装置による混合などがあるが、ホモジナイザーを使用する方法はポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい方法である。

【0013】

ポリオルガノシロキサン製造の際に用いる乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどが好ましい。

ポリオルガノシロキサンの重合に用いられる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類などが挙げられる。これらの酸触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

重合の停止は、反応液を冷却し、さらにラテックスを苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質により中和することによって行うことができる。

【0014】

本発明では上記シリコーンゴムにアルキル（メタ）アクリレートゴムを複合化させたシリコーン／アクリル系複合ゴムを用いることも出来る。シリコーン／アクリル系複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へアルキル（メタ）アクリレート成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させて重合することによって調製することができる。アルキル（メタ）アクリレートを添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン成分のラテックスと一括で混合する方法とポリオルガノシロキサン成分のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。なお、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮すると、ポリオルガノシロキサン成分のラテックスとを一括で混合する方法が好ましい。

アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、これらを単独でまたは二種以上併用して用いることができる。またグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および成形光沢を考慮すると、特に*n*-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0015】

多官能性アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ト

リアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、これらを単独でまたは二種以上併用して用いることができる。

重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ハイドロパーオキサイドを組み合わせた系が好ましい。

【0016】

本発明の衝撃強度改質剤に用いるグラフト共重合体ラテックスは、上記ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴムもしくはシリコン／アクリル系複合ゴムから選ばれいずれか1種またはそれ以上の成分からなるゴム重合体ラテックスの存在下に、1種以上の共重合可能なビニル系単量体を添加し、グラフト重合させることにより得られる。

本発明において、グラフト重合に使用する単量体としては、ゴム重合体に共重合可能であれば特に限定するものではない。例えばスチレン、 α -メチルスチレンならびに各種ハロゲン置換およびアルキル置換スチレン等の芳香族ビニル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル等のグリシジル基を有するビニル系単量体、ヒドロキシメタクリレートなどのヒドロキシ基を有するビニル系単量体及び前述の架橋性単量体、連鎖移動剤との単量体混合物を使用することができる。これら単量体混合物は、分散性と衝撃強度のバランスより必要の応じて一段もしくは二段以上の多段グラフト重合することができる。

【0017】

本発明の衝撃強度改質剤に用いるグラフト共重合体は、グラフト重合に用いる単量体の全量とゴム重合体の量の合計を100質量%とした場合、グラフト重合に用いる単量体の全量は、ゴム重合体50～95質量%に対して5～50質量%であることが好ましい。グラフト重合に使用する単量体の全量が50質量%を越えると耐衝撃性が劣り、また5質量%未満であると、分散性が劣るため好ましくない。

本発明の衝撃強度改質剤に用いるグラフト共重合体は、衝撃強度向上の観点から、コア成分のガラス転移温度 (T_g) が10℃以下であって、分散性の観点よりシェル成分の T_g が30℃以上であることが好ましい。ここで重合体の T_g は、動的機械的特性解析装置 (以下DMA) で測定される $T_{\tan \delta}$ の転移点として測定される。

【0018】

本発明の衝撃強度改質剤に用いるグラフト共重合体は、噴霧乾燥により回収されるが、この時熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂中での分散性を向上させるために、最終的に得られた乳化重合ラテックス粒子の平均粒子径が200nm以上であることが好ましい。平均粒子径が200nmより小さい場合には、得られた粉体状衝撃強度改質剤の1次粒子が融着し、良好な分散性を示すことが出来ない。また同様に粉体分散性制御の点から、ラテックス粒子の粒子径分布は、出来るだけ狭いほうが、さらに150nm以下の粒子は存在しても特に不都合は無いが、出来るだけ少ないほうがより好ましい。

なお、グラフト共重合体ラテックスには、必要に応じてあらかじめ適当な酸化防止剤や添加剤を加えることが出来る。

【0019】

得られたグラフト共重合体ラテックスは、噴霧乾燥により乾燥することにより粉体化する。噴霧乾燥は、ラテックスを微小液滴状に噴霧し、これに熱風を当てて乾燥するものであり、用いられる装置としては、特に制限はないが、例えば、液滴を発生する方法としては、回転円盤型式、圧力ノズル式、二流体ノズル式、加圧二流体ノズル式などのいずれのものでも使用することができる。また、乾燥機容量も特に制限がなく、実験室で使用するような小規模なスケールから、工業的に使用するような大規模なスケールまでのいずれでも使用することができる。

乾燥機における乾燥用加熱ガスの供給部である入口部、また乾燥用加熱ガスおよび乾燥粉末の排出口である出口部の位置も通常用いられている噴霧乾燥の装置と同様であってよく、特に限定されるものでない。装置内に導入する熱風の温度（熱風入口温度）、すなわちグラフト共重合体に接触し得る熱風の最高温度は200℃以下が好ましく、特に好ましくは120～180℃である。

また、噴霧乾燥する際に、グラフト重合体ラテックスは単独でもよいが、複数のラテックスの混合物であってもよい。さらには、噴霧乾燥時のブロッキング、嵩比重等の粉末特性を向上させるために、シリカ、タルク、炭酸カルシウムなどの無機質充填剤や、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等を添加して噴霧乾燥を行うこともできる。また、噴霧するラテックスに適当な酸化防止剤や添加剤等を加えて噴霧乾燥することもできる。

【0020】

上記噴霧条件によって得られた粉体状衝撃強度改質剤は、その平均粉体粒子径が1 μm 以上好ましくは20～200 μm であり、グラフト共重合体ラテックス中の1次粒子が完全に融着せず凝集した構造を有しており、40wの超音波を5分間照射した後に、1 μm 以下の粒子の占める割合が30質量%以上となる分散性に優れた衝撃強度改質剤となる。

【0021】

本発明の樹脂組成物に用いられる熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂は特別に限定されるものではなく、公知のものであればいかなるものも使用することができる。例えば熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂が挙げられる。また不具合が無ければ混合して使用することが出来る。

エポキシ樹脂としては、公知の各種のものが使用でき、その分子中にエポキシ結合を少なくとも2個有するものであれば分子構造、分子量等に特に制限はない。例えばジシクロペンタジエン型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノール型、ビフェニル型などの各種エポキシ樹脂を単独または2種以上併用して用いることが出来る。上記硬化剤としては、例えばフェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂等のフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤及び酸無水物硬化剤等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよく、使用量については特に制限はないが、エポキシ基硬化の化学量論量を加えることが必要である。

フェノール樹脂としては公知の各種のものが使用でき、例えば各種フェノール類とホルムアルデヒドまたはC2以上のアルデヒドから誘導されるレゾール型あるいはノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。これらフェノール樹脂は乾性油、キシレン樹脂、メラミン樹脂等で変性されたものであっても良い。ノボラック型フェノール樹脂の場合は通常ヘキサミン等のポリアミン、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ポリホルムアルデヒド化合物あるいはレゾール型フェノール樹脂等の硬化剤が更に併用される。

不飽和ポリエステル樹脂としては公知の各種のものが使用でき、例えばイソフタル酸、オルソフタル酸、無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、無水エンドメチレンラトラヒドロフタル酸、クロルデン酸などの飽和二塩基酸と、エチレングリコールジブロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、水素化ビスフェノールA、ネオペンテルグリコール、イソペンテルグリコール、1,6-ヘキサンジオールなどの多価アルコールと、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸とを180℃～250℃で反応させて得られるものである。共重合性モノマーとしては、例えばスチレン、 α -ブチルスチレン、クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ビニルトルエン、アクリル酸エステル類などの不飽和ポリエステル樹脂と共重合性を有し不飽和基を有するモノマー又はそのプレポリマーを用いることが出来る。

上記熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて公知の様々な添加剤を併用することが出来る。例えば、種々の硬化促進剤、シリコンオイル、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤、結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の

粉体やガラス繊維、炭素繊維等の無機充填剤、塩素化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤。シランカップリング剤等を使用することができる。

【0022】

熱硬化性樹脂組成物の調整方法としては、特に限定されるものではなく、公知の技術を使用することが出来る。例えば組成物を溶液状態で混合するか、ミキシングロールやニーダー等を用いて熔融混合し冷却した後、粉碎もしくは打錠し、トランスファー成形、シートコンパウンドモールドイング成形、バルクモールドイング成形等を用いることが出来る。さらには塗料および接着剤組成物として用いることが出来る。

【0023】

本発明に使用する熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、結晶性もしくは非晶性ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートスチレン系樹脂、ポリアルキル（メタ）アクリレート系樹脂、ポリアクリロニトリルスチレン系樹脂、ポリアクリロニトリルブタジエンスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上併用して使用することが出来る。

上記熱可塑性樹脂組成物には、熱または光に対する安定剤、例えばフェノール系、フォスファイト系、イオウ系安定剤、紫外線吸収剤、アミン系の光安定剤を添加してもよい。また、耐加水分解性等の改質剤、例えばエポキシ系改質剤を添加してもよい。さらに公知の難燃化剤や酸化チタン、タルク等の充填剤、染料、可塑剤等を必要に応じて添加することができる。

調製方法は特に限定されるものではなく、公知の技術、例えばヘンシェルミキサー、タンブラー等で粉体、粒状物を混合し、これを押し出し機、ニーダー、ミキサー等で熔融混合する方法、あらかじめ熔融させた成分に他成分を逐次混合していく方法、さらには混合物を直接射出成形機で成形する方法等各種の方法で製造することができる。また射出成形の他にも、カレンダー成形、ブロー成形、押し出し成形、熱成形、発泡成形、熔融紡糸などを挙げる事ができる。

【0024】

本発明の樹脂組成物は、プリント回線基板用 solder ペーストとして使用することができる。Solder ペースト用樹脂は特別に限定されるものではなく、公知のものであればいかなるものも使用することができる。例えば、アクリル/ロジン系樹脂系組成物が挙げられる。アクリル系樹脂としては特に限定はされないがアクリル酸-アルキルアクリレート共重合が挙げられる。ロジン系樹脂としてはガムロジン、ウッドロジン、重合ロジン、フェノール変性ロジン、 α 、 β -不飽和酸を反応させた強化ロジンを単独もしくは2種以上併用して使用することが出来る。必要に応じてジフェニルグアニジン臭化水素酸塩、シクロヘキシルアミン臭素酸塩、ジエチルアミン塩酸塩、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等に代表される有機アミンのハロゲン化水素酸塩等のアミン塩、有機酸塩、有機アミン塩などの活性剤や、グリコールエーテル系、アルコール系、芳香族系、エステル系等の溶剤、およびチクソ剤などの添加剤を添加することができる。

また、本発明の樹脂組成物を用いて得られる有用な成形体としては特に制限はないが、IC封止材を含む電気電子、自動車、および建材用成形材料、更には塗料、接着剤、回線基板保護膜用 solder ペーストなどを挙げる事ができる。

【実施例】

【0025】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお各記載中「部」は質量部を、「%」は質量%を示すものとする。

なお、本実施例において、ラテックス粒子径、およびガラス転移点 (T_g) は以下の方法にて測定を行った。

1) ラテックス粒子径

得られたラテックスを蒸留水で希釈し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (株)

掘場製作所製 LA-910) を用い、50%体積平均粒子径を測定した。

2) ガラス転移点

衝撃強度改質剤を 3mm 厚み * 10mm 幅 * 12mm 長さの試片に調整し、動的粘弾性測定装置 (TA Instruments 社製 DMA983) により、昇温速度 2℃/min の条件で Tan δ 曲線を測定し、転移点に対応した温度をガラス転移温度として求めた。

3) 粉体の平均粒子径

得られた粉体を蒸留水で希釈し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (日機装 (株) 製マイクロトラック MT3000) を用い、50%体積平均粒子径を測定した。

4) 粉体粒子の解砕性

得られた粉体を蒸留水で希釈し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (日機装 (株) 製マイクロトラック MT3000) を用い、超音波を照射 (40W x 300sec) 後、1 μ m 以下の粒子の割合を重量%で測定した。

【0026】

(製造例 1) 衝撃強度改質剤 (MBS-1) の製造

(1) ブタジエン系ゴム重合体ラテックス (R-1) の製造

第一単量体として以下の各成分を 70L オートクレープに仕込み、昇温して、43℃になった時点で下記レドックス系開始剤を添加して反応を開始し、その後さらに 60℃まで昇温した。

第一単量体:

1,3-ブタジエン	23.6部
スチレン	1.25部
ジビニルベンゼン	0.2部
p-メンタンハイドロパーオキシド	0.1部
ピロリン酸ナトリウム	0.5部
ラウリル硫酸ナトリウム	0.1部
脱イオン水	70部

レドックス系開始剤:

硫酸第一鉄	0.003部
デキストローズ	0.3部
脱イオン水	5部

重合開始から 3 時間後に下記開始剤を添加し、その直後から下記第二単量体、脱イオン水、乳化剤を 12 時間で連続滴下した。

開始剤:

p-メンタンハイドロパーオキシド	0.2部
------------------	------

第二単量体:

1,3-ブタジエン	70.8部
スチレン	3.75部
ジビニルベンゼン	0.6部

乳化剤、脱イオン水:

ラウリル硫酸ナトリウム	1.2部
脱イオン水	75部

重合開始から 27 時間反応させて、ブタジエン系ゴム重合体ラテックス (R-1) を得た。このブタジエン系ゴム重合体ラテックス (R-1) の粒子径は 225nm であった。

【0027】

(2) グラフト共重合体 (G-1) の製造

ブタジエン系ゴム重合体ラテックス (R-1) を固形分として 75 部、ラウリル硫酸ナトリウム 1.5 部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6 部を窒素置換したフラスコ内に仕込み、内温を 70℃ に保持した。次いで、メチルメタクリレート 6.25 部、エチルアクリレート 1.25 部、および両単量体の合計量に対して 0.3% に相当す

る量のクメンハイドロキシパーオキシサドの混合物を1時間かけて滴下し、その後1時間保持した(1段目のグラフト重合)。次いで、スチレン12.5部、およびこのスチレンの量に対して0.3%に相当する量のクメンハイドロキシパーオキシサドの混合物を1時間かけて滴下し、その後3時間保持した(2段目のグラフト重合)。さらに、メチルメタクリレート5部、およびこのメチルメタクリレートの量に対して0.3%に相当する量のクメンハイドロキシパーオキシサドの混合物を0.5時間かけて滴下し、その後1時間保持した(3段目のグラフト重合)。以上の重合の完了により、グラフト共重合体(G-1)ラテックスを得た。ラテックス粒子径は245nmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度170℃にて乾燥し、衝撃強度改質剤(MBS-1)を得た。粉体の平均粒子径は、75μmであった。粉体粒子の解砕性は、63%であった。ガラス転移点は、ゴム部-64℃、グラフト部78℃であった。

【0028】

(製造例2) 衝撃強度改質剤(MBS-2)の製造

製造例1にて製造したグラフト共重合体(G-1)ラテックスを、ラテックス固形分に対して2.5部の酢酸カルシウムを使用し凝固し、脱水乾燥することにより、平均粒子径200μmの粉体を得た。上記粉体を液体窒素を使用し凍結粉碎し、250μmを超える粒子を篩別除去し、平均粒子径75μmの衝撃強度改質剤(MBS-2)を得た。粉体粒子の解砕性は、0%であった。ガラス転移点は、ゴム部-64℃、グラフト部78℃であった。

【0029】

(製造例3) 衝撃強度改質剤(MBS-3)の製造

(1) ブタジエン系ゴム重合体ラテックス(R-2)の製造

第一単量体として以下の各成分を70Lオートクレーブに仕込み、昇温して、43℃になったら下記レドックス系開始剤を添加して反応を開始し、その後さらに65℃まで昇温した。

第一単量体:

1,3-ブタジエン	31.1部
スチレン	6.3部
ジビニルベンゼン	0.4部
p-メンタンハイドロパーオキシサド	0.1部
ピロリン酸ナトリウム	0.5部
ラウリル硫酸ナトリウム	0.8部
脱イオン水	70部

レドックス系開始剤:

硫酸第一鉄	0.003部
デキストロース	0.3部
脱イオン水	5部

重合開始から2時間後に下記開始剤を添加し、その直後から下記第二単量体、脱イオン水、乳化剤を3時間で連続滴下した。

開始剤:

p-メンタンハイドロパーオキシサド	0.2部
-------------------	------

第二単量体:

1,3-ブタジエン	51.0部
スチレン	12.8部
ジビニルベンゼン	0.4部

乳化剤、脱イオン水:

ラウリル硫酸ナトリウム	1.2部
脱イオン水	75部

重合開始から7時間反応させて、ブタジエン系ゴム重合体ラテックス(R-2)を得た

。このブタジエン系ゴム重合体ラテックス (R-2) の重量平均粒子径は 90 nm であった。

【0030】

(2) グラフト共重合体 (G-2) の製造

ブタジエン系ゴム重合体ラテックス (R-2) を固形分として 75 部、ラウリル硫酸ナトリウム 1.5 部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6 部を窒素置換したフラスコ内に仕込み、内温を 70℃ に保持した。次いで、メチルメタクリレート 6.25 部、エチルアクリレート 1.25 部、および両単量体の合計量に対して 0.3% に相当する量のクメンハイドロキシパーオキシライドの混合物を 1 時間かけて滴下し、その後 1 時間保持した (1 段目のグラフト重合)。次いで、スチレン 12.5 部、およびこのスチレンの量に対して 0.3% に相当する量のクメンハイドロキシパーオキシライドの混合物を 1 時間かけて滴下し、その後 3 時間保持した (2 段目のグラフト重合)。さらに、メチルメタクリレート 5 部、およびこのメチルメタクリレートの量に対して 0.3% に相当する量のクメンハイドロキシパーオキシライドの混合物を 0.5 時間かけて滴下し、その後 1 時間保持した (3 段目のグラフト重合)。以上の重合の完了により、グラフト共重合体 (G-2) ラテックスを得た。ラテックス粒子径は 110 nm であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度 170℃ にて乾燥し、衝撃強度改質剤 (MBS-3) を得た。粉体の平均粒子径は、75 μm であった。粉体粒子の解砕性は、0% であった。ガラス転移点は、ゴム部 41℃、グラフト部 81℃ であった。

【0031】

(製造例 4) 衝撃強度改質剤 (AIM-1) の製造

5 リットルのフラスコに、純水 75 部、ブチルアクリレート 5 部、アリルメタクリレート 0.125 部を投入し、窒素雰囲気中、250 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温した。つぎに予め調製した過硫酸カリウム 0.10 部、純水 5.2 部の溶液を一括投入し、60 分間保持し第一段目のソープフリー乳化重合を行った。次にブチルアクリレート 65 部、アリルメタクリレート 1.625 部、ジ 2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (花王 (株) 製、商品名: ペレックス OT-P) 0.6 部、純水 34.0 部の混合液を 180 分かけて滴下、1 時間保持し、第二段目の乳化重合を行いアクリル系ゴム重合ラテックス (R-3) を得た。得られたラテックス (R-3) に、メチルメタクリレート 29.4 部、エチルアクリレート 0.6 部、ジ 2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 部、純水 15.6 部の混合液を 100 分かけて滴下し、1 時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体 (G-3) ラテックスを得た。ラテックス粒子径は 800 nm であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度 180℃ にて乾燥し、衝撃強度改質剤 (AIM-1) を得た。粉体の平均粒子径は、75 μm であった。粉体粒子の解砕性は、57% であった。ガラス転移点は、ゴム部 23℃、グラフト部 86℃ であった。

【0032】

(製造例 5) 衝撃強度改質剤 (AIM-2) の製造

5 リットルのフラスコに、純水 88 部、ブチルアクリレート 5 部、アリルメタクリレート 0.125 部を投入し、窒素雰囲気中、250 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温した。つぎに予め調製した過硫酸カリウム 0.10 部、純水 5.2 部の溶液を一括投入し、60 分間保持し第一段目のソープフリー乳化重合を行った。次にブチルアクリレート 65 部、アリルメタクリレート 1.625 部、ジ 2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 0.6 部、純水 34.0 部の混合液を 180 分かけて滴下、1 時間保持し、第二段目の乳化重合を行いアクリル系ゴム重合ラテックス (R-4) を得た。得られたラテックス (R-4) に、メチルメタクリレート 25.4 部、エチルアクリレート 0.6 部、グリシジルメタクリレート 4 部、ジ 2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 部、純水 15.6 部の混合液を 100 分かけて滴下、1 時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体 (G-4) ラテックスを得た。ラテックス粒子径は 500 nm であった。得られたグラ

フト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度180℃にて乾燥し、衝撃強度改質剤(AIM-2)を得た。粉体の平均粒子径は、80 μ mであった。粉体粒子の解砕性は、51%であった。ガラス転移点は、ゴム部-25℃、グラフト部88℃であった。

【0033】

(製造例6) 衝撃強度改質剤(AIM-3)の製造

5リットルのフラスコに、純水88部、ブチルアクリレート5部、アリルメタクリレート0.125部、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム0.01部を投入し、窒素雰囲気中、250rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。つぎに予め調製した過硫酸カリウム0.10部、純水5.2部の溶液を一括投入し、60分間保持し第一段目の乳化重合を行った。次にブチルアクリレート65部、アリルメタクリレート1.625部、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム0.6部、純水34.0部の混合液を180分かけて滴下、1時間保持し、第二段目の乳化重合を行いアクリル系ゴム重合ラテックス(R-5)を得た。得られたラテックス(R-5)に、メチルメタクリレート29.4部、エチルアクリレート0.6部、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム0.4部、純水15.6部の混合液を100分かけて滴下、1時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体(G-5)ラテックスを得た。ラテックス粒子径は250nmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度180℃にて乾燥し、衝撃強度改質剤(AIM-3)を得た。粉体の平均粒子径は、85 μ mであった。粉体粒子の解砕性は、43%であった。ガラス転移点は、ゴム部-23℃、グラフト部83℃であった。

【0034】

(製造例7) 衝撃強度改質剤(AIM-4)の製造

5リットルのフラスコに、純水88部、ブチルアクリレート5部、アリルメタクリレート0.125部、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム0.05部を投入し、窒素雰囲気中、250rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。つぎに予め調製した過硫酸カリウム0.10部、純水5.2部の溶液を一括投入し、60分間保持し第一段目の乳化重合を行った。次にブチルアクリレート65部、アリルメタクリレート1.625部、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム0.6部、純水34.0部の混合液を180分かけて滴下、1時間保持し、第二段目の乳化重合を行いアクリル系ゴム重合ラテックス(R-6)を得た。得られたラテックス(R-6)に、メチルメタクリレート29.4部、エチルアクリレート0.6部、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム0.4部、純水15.6部の混合液を100分かけて滴下、1時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体(G-6)ラテックスを得た。ラテックス粒子径は150nmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度180℃にて乾燥し、衝撃強度改質剤(AIM-4)を得た。粉体の平均粒子径は、85 μ mであった。粉体粒子の解砕性は、0%であった。ガラス転移点は、ゴム部-24℃、グラフト部83℃であった。

【0035】

(製造例8) 衝撃強度改質剤(AIM-5)の製造

2-エチルヘキシルアクリレート25部、2-エチルヘキシルアクリレート量に対して0.2質量%に相当する量のアリルメタクリレートと、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムを固形分として0.2部、水40部を、ホモミキサーで12000rpm、5分間予備分散し、その後ホモジナイザーを用いて圧力20MPaで強制乳化し、プレエマルジョンを得た。

コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、上記プレエマルジョンと水120部を仕込み、次いでプレエマルジョン中の2-エチルヘキシルアクリレート量に対して0.5質量%に相当する量のターシャリブチルハイドロパーオキサイドを容器内に仕込み、窒素気流200ml/minで容器内を50分間置換した。その後、50℃まで昇温して硫酸第1鉄0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0006部

、ロングリット 0.02 部および蒸留水 5 部の混合液を投入し、100 分間保持して、1 段目の重合工程を完了した。

次いで、系内を 60℃ に調温し、先ほど調製したものと同一配合のプレエマルジョンを系内に一括投入し、さらにアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸を固形分として 0.1 部、および今投入したプレエマルジョン中の 2-エチルヘキシルアクリレート量に対して 0.5 質量% に相当する量のターシャリブチルパーオキシドを混合し、攪拌しながら系内を 60℃ に調温した。次いで、ロングリット 0.02 部および蒸留水 5 部の混合液を投入し、100 分間保持して、2 段目の重合工程を完了し、ゴム質重合体成分を得た。

さらに系内の温度を 55℃ に調温し、ゴム質重合体成分として n-ブチルアクリレート 65 部、n-ブチルアクリレート量に対して 0.5 質量% に相当する量のアリルメタクリレート、および、n-ブチルアクリレート量に対して 0.5 質量% に相当する量のイソプロピルベンゼンパーオキシドを混合したものを系内に一括して仕込み、5 分間保持し、次いでロングリット 0.1 部および蒸留水 10 部の混合液を投入して、3 段目の重合を開始した。その後 65℃ で 100 分間保持して、3 段目の重合工程を完了し、アクリル系ゴムラテックス (R-7) を得た。重合率は 99.9% であった。

ラテックス (R-7) の温度が 65℃ の状態で、メチルメタクリレート 14.5 部およびブチルアクリレート 0.5 部、ならびに、この 2 つの単量体の合計量に対して 0.5 質量% に相当する量のイソプロピルベンゼンパーオキシドを混合したものを、25 分間に渡り系中に滴下した。その後 150 分間保持してグラフト重合を完了し、アクリルゴム系グラフト共重合体 (G-7) ラテックスを得た。ラテックス粒子径は 500 nm であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度 160℃ にて乾燥し、衝撃強度改質剤 (AIM-5) を得た。粉体の平均粒子径は、40 μm であった。粉体粒子の解砕性は、55% であった。ガラス転移点は、ゴム部 -58℃ および -29℃、グラフト部 81℃ であった。

【0036】

(製造例 9) 衝撃強度改質剤 (SIM-1) の製造

(1) シリコンゴム重合体ラテックス (R-8) の製造

テトラエトキシシラン 2 部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン 0.5 部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン 97.5 部を混合し、シロキサン混合物 100 部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ 0.67 部溶解した蒸留水 200 部に上記混合シロキサン 100 部を加え、ホモミキサーにて 10,000 rpm で予備攪拌した後、ホモジナイザーにより 20 MPa の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら 80℃ で 5 時間加熱した後 20℃ で放置し、48 時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスの pH を 7.4 に中和して重合を完結させ、ポリオルガノシロキサンラテックス (R-8) を得た。ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は 200 nm であった。

(2) シリコン-アクリル複合ゴムグラフト共重合体 (G-8) の製造

ラテックス (R-8) を固形分換算で 20 部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、ラウリル硫酸ナトリウム 0.2 部 (固形分換算) および蒸留水 120 部を加え、窒素置換をしてから 50℃ に昇温し、n-ブチルアクリレート 59.52 部、アリルメタクリレート 0.48 部および tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.15 部の混合液を仕込み、30 分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第 1 鉄 0.0002 部 (対ラテックス 0.7 ppm)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.0006 部、ロングリット 0.18 部および蒸留水 5 部の混合液を仕込み、ラジカル重合を開始させ、その後内温 70℃ で 90 分間保持して重合を完了させ、複合ゴムラテックスを得た。この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.08 部、メチルメタクリレート 13 部とエチルアクリレート 2 部との混合液を 65℃ で 30 分間にわたり滴下し、その後 65℃ で 2 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了させ、ゴムグラフト共重合体 (G-8) ラテックスを得た。メチルメタクリ

レート重合率は、99.4%であった。グラフト共重合体(G-8)ラテックスの平均粒子径は250nmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度170℃にて乾燥し、衝撃強度改質剤(SIM-1)を得た。粉体の平均粒子径は、110μmであった。粉体粒子の解砕性は、47%であった。ガラス転移点は、ゴム部-114℃および-25℃、グラフト部78℃であった。

【0037】

(製造例10) 衝撃強度改質剤(SIM-2)の製造

(1) 製造例9と同様にしてシリコンゴム重合体ラテックス(R-8)を製造した。

(2) シリコンゴムグラフト共重合体(G-9)の製造

上記ポリオルガノシロキサンラテックスを固形分換算で60部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水60部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、硫酸第1鉄0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0006部、ロンガリット0.06部および蒸留水5部の混合液を仕込み、その後内温65℃に昇温し、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.08部、スチレン28部、アクリロニトリル12部の混合液を200分間にわたり滴下し、その後65℃で2時間保持し、シリコンゴムへのグラフト重合を完了させ、ゴムグラフト共重合体(G-9)ラテックスを得た。グラフト共重合体(G-9)ラテックスの平均粒子径は230nmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度170℃にて乾燥し、衝撃強度改質剤(SIM-2)を得た。粉体の平均粒子径は、150μmであった。粉体粒子の解砕性は、36%であった。ガラス転移点は、ゴム部-121℃、グラフト部81℃であった。

【0038】

実施例1~17、比較例1~9

熱硬化性樹脂100質量部に対して、衝撃強度改質剤を表1~3に示す割合で配合し、シート状成形試験片を得た。その試験片を用いて、アイゾット衝撃強度、及び衝撃強度改質剤の分散性を評価した。結果を表1~3に示した。

【0039】

なお、実施例における熱硬化性樹脂組成物には以下のものを使用した。

(1) エポキシ樹脂(実施例1~10、比較例1~5)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭電化(株)製アデカレジジンEP-4100E)100部、テトラヒドロメチル無水フタル酸(旭電化(株)製アデカハードナーEH-3326)85部、および衝撃強度改質剤(表3, 4記載)を60℃にて攪拌機を用いて150rpmにて90分間攪拌した後、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール1部を加え更に攪拌混合し、得られた組成物を金型に充填し80℃で2時間、120℃で6時間加熱して試験片を作成した。

(2) フェノール樹脂(実施例11~14、比較例6~7)

レゾール型フェノール樹脂(ホルムアルデヒド/フェノールのモル比1.4とし、アンモニア触媒下で反応して得られたもの)および、表1, 2記載量の衝撃強度改質剤の10%THF溶液を室温にて攪拌機を用いて150rpmで90分攪拌した後、減圧下で溶剤を除去し、得られた固形物を粉碎した組成物を金型に充填し170℃で90分加熱して試験片を作成した。

(3) 不飽和ポリエステル樹脂(実施例14~17、比較例8~9)

不飽和ポリエステル樹脂(三井武田ケミカル(株)製エスターCH200)および、表1, 2記載量の衝撃強度改質剤溶液を室温にて攪拌機を用いて150rpmで90分攪拌した後、得られた組成物を金型に充填し200℃で90分加熱して試験片を作成した。

【0040】

また、評価方法は以下の方法を用いた。

(1) 衝撃強度: シート状試験片を成形し切断後、ASTM D256に基づき評価した。(厚み: 1/4インチ、単位: J/m)

(2) 分散性: シート状試片を用い、試験片を液体窒素を用い凍結破断させ破断面を SEM 観察することにより、衝撃強度改質剤の分散状態 (凝集状態) を用いて下記の基準で評価した。

○: 10 μm 以上の粒子は観察されない。

△: 50 μm 以上の粒子は観察されないが、10 μm 以上の粒子は観察される。

×: 50 μm 以上の粒子が観察される。

【0041】

【表1】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	フェノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	不飽和ポリエステル樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
衝撃強度改質剤	MBS-1	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	MBS-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-1	5	10	20	40	-	-	-	-	-	-
	AIM-2	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	AIM-3	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	AIM-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	SIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	SIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
物性	Izod 衝撃強度	19	22	29	38	25	28	21	28	26	25
	分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0042】

【表2】

		実施例						
		11	12	13	14	15	16	17
熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-	-
	フェノール樹脂	100	100	100	100	-	-	-
	不飽和ポリエステル樹脂	-	-	-	-	100	100	100
	MBS-1	10	-	-	-	10	-	-
衝撃強度改質剤	MBS-2	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-3	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-1	-	10	-	-	-	10	-
	AIM-2	-	-	10	-	-	-	-
	AIM-3	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-4	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-
	SIM-1	-	-	-	10	-	-	10
	SIM-2	-	-	-	-	-	-	-
	Izod衝撃強度	22	20	23	22	21	21	23
物性	分散性	○	○	○	○	○	○	○

【0043】

【表 3】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	-	-	-	-
	フェノール樹脂	-	-	-	-	-	100	100	-	-
	不飽和ポリエステル樹脂	-	-	-	-	-	-	-	100	100
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
衝撃強度改質剤	MBS-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-2	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	MBS-3	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	AIM-1	-	50	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-4	-	-	10	-	-	-	10	-	10
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	SIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Izod 衝撃強度	11	22	14	13	15	11	13	13	15
	分散性	-	△	×	×	×	-	×	-	×

【0044】

実施例 18～30、比較例 9～21

熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、衝撃強度改質剤を表 4、5 に示す割合で配合し、40 mm 一軸押出機により押し出し（ダイス温度は表中に記載）、ペレットを調整した。このペレットを用いて 75 t 射出成形機を用いて成形し（シリンダ温度は表中に記載）、アイゾット衝撃強度及び成形外観を評価した。結果を表 4、5 に示した。なお、衝撃強度改質剤の分散性が劣ると成形外観は悪化する。

なお、熱可塑性樹脂には以下のものを使用した。

PS：住友化学（株）スミブライト M140

SAN：旭化成（株）AP789

PMMA: 三菱レイヨン (株) アクリペット V H

PVC: 信越化学 (株) ポリ塩化ビニル樹脂 TK 700 を 100 部, 安定剤及び滑剤としてジオクチル錫メルカプチド 3 部, 三菱レイヨン (株) メタブレン P-550 を 2 部, 三菱レイヨン (株) メタブレン P-710 を 1 部を, ヘンシェルミキサーで 110℃ になるまで 10 分間混合した。

PP: 日本ポリケム (株) ノバテック F Y-6 H

HDPE: 日本ポリケム (株) ノバテック H Y 430

PC: 三菱エンブラ (株) ノバレックス 7022A

PPE: (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル

還元粘度 (η_{sp}/c) = 0.59 dl/g

PBT: 三菱レイヨン (株) タフベット N1000

PET: 三菱レイヨン (株) KR582

PA6: 東レ (株) CM1017

PA66: 東レ (株) CM3001N

HIPS: 住友化学 (株) スミブライト E580

ABS: 三菱レイヨン (株) ダイヤベット 3001

また、評価方法は以下の方法を用いた。

(1) 衝撃強度: 75 t 射出成形機を用い、試片を成形し、ASTM D256 に基づき評価した。(厚み: 1/4 インチ、単位: J/m)

(2) 外観: 75 t 射出成形機を用い、試片を成形し、成形品の表面外観を下記の基準で評価した。

○: ブツが全く無く外観が良好

△: わずかにブツが見られる

×: ブツが目立ち外観が悪い

【0045】

【表 4】

		実施例												
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
熱可塑性 樹脂	PVC	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PMMA	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	PS	-	-	-	-	-	100	-	-	-	55	-	-	-
	SAN	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	PP	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	PC	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	PPE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-
	PBT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	PET	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	PA6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
衝撃強度 改質剤	MBS-1	5	10	20	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	AIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	AIM-3	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	SIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	SIM-2	-	-	-	-	-	10	10	10	-	10	-	-	-
成形温度 (ペレット・ 成形共)	温度(°C)	190	190	190	190	230	200	200	230	280	280	250	280	230
物性	Izod衝撃強度	430	860	1050	1080	45	60	260	65	670	250	200	180	430
	表面外観	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0046】

【表 5】

	比較例												
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
熱可塑性 樹脂	PVC	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PMMA	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	PS	-	-	-	-	100	-	-	-	55	-	-	-
	SAN	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	PP	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	PC	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	PPE	-	-	-	-	-	-	-	-	45	-	-	-
	PBT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	PET	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	PA6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
衝撃強度 改質剤	MBS-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-2	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-3	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-4	-	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成形温度 (ペレット・ 成形共)	SIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	温度(°C)	190	190	190	230	230	200	230	280	280	250	280	230
	Izod衝撃強度 表面外観	190	620	550	22	25	46	57	530	210	160	160	390
		-	x	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x

【0047】

実施例 31～45、比較例 22～30

(i) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂組成物の製造

クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (住友化学 (株) 製 ESCN-195X) 20 重量

出証特 2005-3026100

%、フェノールノボラック樹脂（日本化薬（株）PN-80）10重量%、2-ウンデシルイミダゾール1.0重量%、カルナバワックス0.4重量%、カーボンブラック0.2重量%、シランカップリング剤0.4重量%、三酸化アンチモン2.0重量%及び結晶質シリカ66重量%からなるエポキシ組成物100重量部に対し、各グラフト共重合体を表6に示した割合で加えた後、常温でミキサーを用い混合し、さらに加熱ロールを用い90～95℃で混練、冷却後粉碎し成形材料とした。試験片は低圧トランスファー成形法により作製した。

【0048】

(i i) ビスフェノール型エポキシ樹脂組成物の製造

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（東都化成（株）製YDF-8170C）100部、硬化剤として3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（日本化薬（株）製カヤハードA-A）40部、無機充填剤として結晶質シリカ66重量%からなるエポキシ組成物100重量部に対し、各グラフト共重合体を表5に示した割合で加えた後、三本ロールにて混練分散、真空脱泡して、封止用エポキシ樹脂組成物を作製した。試験片は、注型方式により作製した。

【0049】

封止材用エポキシ樹脂組成物の評価

(1) 曲げ強度：JISK7203に準じて曲げ試験機により計測した。（単位：MPa）

(2) 曲げ弾性率：JISK7203に準じて曲げ試験機により計測した。（単位：MPa）

(3) ヒートサイクル性：底面に15×15×1mmの銅板を埋め込んだ20×15×3mmの上記エポキシ樹脂組成物からなる成形品を-60℃と250℃の恒温槽に30分間づつ入れ20サイクル行った後、成型品に生じたクラックの発生頻度を調べた（サンプル数：20個、単位：クラック発生本数/サンプル数）。

結果を表6, 7に示す。なお、衝撃強度改質剤の分散性が劣ると、ヒートサイクル性が低下する。

【0050】

【表6】

		実施例														
封止材用エポキシ樹脂	ビスフェノール型	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
	クレゾールノボラック型	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
衝撃強度改質剤	MBS-1	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	10
	MBS-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MBS-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-1	2	5	10	30	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	AIM-2	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	AIM-3	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-
	SIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	SIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
物性	曲げ強度[Mpa]	141	140	140	138	139	140	139	139	138	139	139	138	138	139	139
	曲げ弾性率[MPa]	135	129	123	120	123	124	125	124	124	122	125	125	124	125	124
	ヒートサイクル性 [クラック数/サンプル数]	2/20	1/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

【0051】

【表 7】

		比較例									
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	
封止材用エポキシ樹脂	ビスフェノール型	100	100	100	100	100	-	-	-	-	
	クレゾールノボラック型	-	-	-	-	-	100	100	100	100	
	MBS-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	MBS-2	-	-	-	10	-	-	10	-	-	
	MBS-3	-	-	-	-	10	-	-	10	-	
	AIM-1	-	50	-	-	-	-	-	-	-	
	AIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	AIM-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
衝撃強度改質剤	AIM-4	-	-	10	-	-	-	-	-	10	
	AIM-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	SIM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	SIM-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	曲げ強度[Mpa]	1.38	1.35	1.39	1.38	1.38	1.39	1.38	1.38	1.38	
物性	曲げ弾性率[MPa]	145	118	125	126	124	148	124	125	124	
	ヒートサイクル性 [クラック数/サンプル数]	17/20	7/20	5/20	6/20	6/20	14/20	5/20	6/20	5/20	

【0052】

実施例 46、比較例 31、32

(i) ソルダーペースト用フラックス (S-1) の製造

ホルミル化ロジン樹脂 (酸価: 140~160、軟化点: 58~95℃) 10部、水添ロジン樹脂 (酸価: 245、軟化点: 132℃) 5部、アクリル系樹脂 (アクリル酸16%、イソプロピルアクリレート42%、n-オクチルメタクリレート42%の共重合体) 16部、衝撃強度改質剤 (AIM-3) 20部、およびブチルカルビトール40.5部を攪拌しながら加熱し、ジフェニルグアニジン臭素化水酸塩1.5部および硬化ヒマシ油7部を添加し60分攪拌し、ソルダーペースト用フラックス (S-1) を得た。

(ii) ソルダーペースト用フラックス (S-2) の製造

衝撃強度改質剤としてAIM-4を用いる以外は (S-1) と同様の方法を用い、ソルダーペースト用フラックス (S-2) を得た。

(iii) ソルダーペースト用フラックス (S-3) の製造

衝撃強度改質剤を用いず (S-1) において用いたアクリル系樹脂を36部使用する以

外は（S-1）と同様の方法を用い、ソルダーペースト用フラックス（S-2）を得た。

【0053】

ソルダーペーストの製造および評価

ソルダーペースト用フラックス10部にSn63/Pb37の共晶はんだ粉90部を加え1時間混錬しソルダーペーストを製造し、JIS C6480（プリント配線板用銅張積層板通則）に規定するガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層基板に印刷した。印刷条件は、メタルマスク：厚さ0.15mmレーザー加工、スキージ速度：メタルスキージ20mm/秒、版離れ速度：0.1mm/秒とした。その塗布膜に0.5mmピッチのリードQFPを載置し、エアーリフローによりはんだ付けを行い、試験片を作成した。リフロー条件は、プリヒート：150～160℃で90秒、ピーク温度：230℃、リフロー条件：200℃以上で40秒とした。この試験片を用いて冷熱衝撃試験を実施した。80℃で30分間と、-30℃で30分間を1サイクルとして、3000サイクルの冷熱衝撃を加えた後、フラックス中のクラックの有無を顕微鏡（40倍）にて確認した。クラックが発生しなかったものを○、発生したものを×とした。結果を表8に示した。

【0054】

【表8】

	実施例 46	比較例 31	比較例 32
ソルダーペースト	S-1	S-2	S-3
冷熱衝撃試験	○	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂に添加されたとき、優れた分散性を示し、その製品の外觀が良好で、十分な衝撃強度を付与することができる衝撃強度改質剤を提供すること。

【解決手段】 平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上の粉末状衝撃強度改質剤であって、40wの超音波を5分間照射した後に、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が30質量%以上となる衝撃強度改質剤、及び衝撃強度改質剤（A）1～40質量%と、熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂（B）99～60質量%（AとBの合計が100質量%）をからなる樹脂組成物、ならびにこれを用いたIC封止剤、ソルダーペーストならびに成型品。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 7 7 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社